

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : **2 766 174**  
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **97 09223**

(51) Int Cl<sup>6</sup> : C 03 C 17/06, C 03 C 17/22, B 60 J 1/00

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 21.07.97.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : SAINT GOBAIN VITRAGE SOCIETE ANONYME — FR.

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 22.01.99 Bulletin 99/03.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

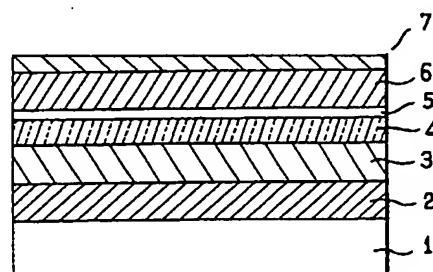
(72) Inventeur(s) : GRIMAL JEAN MICHEL et BARRIÈRES FREDERIC.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

(54) SUBSTRAT TRANSPARENT REVETU D'AU MOINS UNE COUCHE MINCE.

(57) L'invention a pour objet un substrat transparent du type substrat verrier revêtu d'une couche mince, à base de nitre, carbonitrate, oxynitrate ou oxycarbonitrate de silicium ou d'un empilement de couches minces dont la dernière a cette composition. En vue de prévenir la détérioration de cette couche lors de traitements thermiques du type bombardage et/ou trempe au contact d'une atmosphère contenant des espèces corrosives, la couche est surmontée d'une couche protectrice vis-à-vis de ce type de corrosion à haute température et/ou « dopée » par introduction dans sa composition d'au moins un métal.



5

## SUBSTRAT TRANSPARENT REVÊTU D'AU MOINS UNE COUCHE MINCE

10

L'invention concerne les substrats transparents, notamment en verre, que l'on munit d'au moins une couche mince.

15 L'application principale de l'invention est la fabrication de vitrages dits fonctionnels utilisés dans le bâtiment ou pour équiper des véhicules. On comprend ci-après par vitrage "fonctionnel" un vitrage dont au moins un des substrats est revêtu de couches minces, destinées à lui conférer des propriétés particulières, notamment thermiques, électriques, optiques ou même mécaniques, comme une propriété anti-rayure par exemple.

20 Les couches minces intéressant le plus l'invention sont elles destinées à conférer des propriétés thermiques, c'est à dire celles pouvant agir, notamment, par réflexion du rayonnement solaire et/ou l'infrarouge de grande largeur d'onde.

25 Il est ainsi connu des couches dites bas-émissives notamment des couches d'argent de faible épaisseur, ou des couches d'oxyde métallique dopé du type  $\text{SNO}_2:\text{F}$  ou ITO, des couches filtrantes à fonction de protection vis-à-vis du soleil, par exemple à base de couches métalliques du type alliage nickel-chrome, de couches d'argent plus épaisses ou des couches de nitrure métallique du type TiN.

30 Les empilements peuvent prévoir une ou plusieurs de ces couches que l'on désignera par la suite sous le terme de couches fonctionnelles. Ces couches sont usuellement associées à d'autres couches pour former un empilement, ceci pour diverses raisons.

Ainsi, il est usuellement prévu de les associer à au moins un revêtement en matériau diélectrique, revêtement(s) qui se trouve(nt) au-dessus de la couche fonctionnelle et/ou intercalés entre substrat porteur et couche fonctionnelle. Une première raison est d'ordre optique : ces revêtements, 5 choisis d'indice de réfraction et d'épaisseur appropriés peuvent permettre d'ajuster l'aspect visuel du vitrage, notamment en reflexion, de manière interférentielle. En outre, au dessus de la couche fonctionnelle, ils peuvent jouer aussi un rôle de protection vis-à-vis des agressions chimiques ou mécaniques. On peut aussi citer les brevets EP-544 577, EP-573 325, EP- 10 648 196 décrivant des empilements utilisant une couche fonctionnelle de type  $\text{SnO}_2:\text{F}$  associée à une autre couche de diélectrique du type  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiOC}$ ,  $\text{SiON}$ , les brevets EP-638 528, EP-745 569, EP-678 484 décrivant les empilements utilisant une ou plusieurs couches d'argent, en alternance avec une (des) 15 couche(s) de diélectrique du type oxyde, métallique, ou le brevet EP-650 938 utilisant une couche à base de  $\text{TiN}$  associée à deux couches en oxyde ou le brevet EP-511 901 utilisant une couche du type nickel-chrome nitrurée entre deux oxydes métalliques particuliers.

Plus récemment, on a aussi cherché à conférer à ces couches en matériau diélectrique une fonction de protection des couches fonctionnelles 20 lors de traitements thermiques à haute température, de leurs substrats verriers, du type bombage/trempe. Les matériaux à base de nitride de silicium se sont imposés comme très intéressants, notamment à ce point de vue : optiquement, ils ont un indice de réfraction proche de 2 et donc voisin de ceux de la plupart des oxydes métalliques habituellement utilisés en tant que couche 25 de diélectrique du type  $\text{SnO}_2$  par exemple. Mais en plus, ils font office de barrière à l'oxygène de l'atmosphère vis-à-vis de la couche fonctionnelle, les préservant ainsi de toute détérioration de type oxydation à haute température. Ils sont en outre « inertes » vis à vis de l'oxygène à haute température, en ce sens que leurs propriétés, notamment optiques, restent inchangées après un 30 traitement thermique du type bombage/trempe. Ainsi, on peut concevoir des empilements où la couche fonctionnelle est surmontée d'une couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , éventuellement associée à d'autres couches, avec des propriétés thermiques, optiques qui restent identiques après bombage/trempe : c'est l'enseignement,

notamment, du brevet EP-O 718 250, qui décrit des empilements du type verre/couche(s) d'oxyde/argent/métal/couche(s) d'oxyde/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la couche la plus extérieure étant en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

5 Cependant, il s'est avéré que même avec ce type d'empilement, le rendement industriel n'était pas optimal, en ce sens qu'un nombre encore trop élevé de substrats revêtus devait, une fois avoir subi le bombage ou la trempe, être mis au rebut du fait de l'apparition de défauts optiques visibles à l'oeil nu du type piqûres.

10 L'invention a donc pour but de pallier cet inconvénient, notamment en proposant un nouveau type d'empilement à couche(s) fonctionnelle(s) qui soit apte à subir des traitements thermiques en présentant une qualité optique meilleure, ou tout au moins plus reproductible et plus maîtrisée.

15 L'invention a pour objet un substrat transparent du type substrat verrier revêtu d'une couche mince à base de nitrure, carbonitrure, oxynitrure et/ou oxycarbonitrure de silicium (ci-après désigné sous le terme de « couche de nitrure de silicium »), ou d'un empilement de couches minces dont la dernière est cette couche en nitrure de silicium. En vue de prévenir la détérioration de cette couche lors de traitements thermiques du type bombage ou trempe, notamment au contact d'une atmosphère contenant des espèces corrosives du 20 type Na<sub>2</sub>O et éventuellement des chlorures ou sulfures, celle-ci est surmontée d'une couche protectrice vis-à-vis de ce type de corrosion à haute température et/ou « dopée » par introduction dans sa composition d'au moins un métal. (le terme « dopée » n'est pas ici à prendre dans son sens connu dans l'électronique, il veut plutôt indiquer que la couche de nitrure voit ses 25 propriétés, tout particulièrement de résistance à la corrosion à haute température, accrues par la présence de cet (ces) additifs métallique(s).

30 En fait, il s'est avéré que la couche de nitrure de silicium remplissait parfaitement son rôle de protection vis-à-vis de l'oxydation à haute température des couches sous-jacentes. Mais en revanche, elle pouvait, dans certaines conditions rencontrées dans les traitements thermiques du type trempe, mais surtout du type bombage, être susceptible de détérioration non pas par attaque oxydante mais plutôt par attaque d'espèces chimiques « agressives » à haute température présentes dans

l'atmosphère où s'effectue le bombage et/ou « migrant » du second substrat verrier dans le cas où le bombage de plusieurs de ces substrats de verre est effectué simultanément, les substrats se trouvant superposés sur un moule annulaire avec l'empilement de couches de l'un des substrats en contact avec l'autre substrat verrier. On a identifié au moins un type de ces espèces : ce sont tous les composés d'alcalins du type sodium, notamment des vapeurs de  $Na_2O$ . Cette sensibilité à haute température se traduisait jusque-là par les piqûres évoquées précédemment, attaques superficielles du nitre de silicium se propageant dans le reste de l'empilement.

10 L'invention a donc consisté à conserver le nitre de silicium pour ses propriétés très intéressantes de barrière à l'oxygène, mais d'améliorer sa durabilité à haute température par deux moyens cumulatifs ou alternatifs :  
15 ➔ selon la première variante, on le « gaine » d'une couche protectrice, qui, elle, n'est pas destinée à faire barrage à l'oxygène mais qui va faire barrage aux espèces corrosives du type  $Na_2O$ , en faisant une barrière parfaitement étanche, soit en étant inerte chimiquement vis-à-vis de ces espèces corrosives, soit en présentant une bonne affinité avec celles-ci de manière à les filtrer en les absorbant,  
20 ➔ selon la seconde variante, on modifie chimiquement le nitre pour le rendre plus résistant, sans cependant lui faire perdre ses propriétés de barrière à l'oxygène.

25 Cette solution très efficace permet de diminuer très significativement le taux de rebut lors du bombage du substrat verrier, en limitant considérablement l'apparition des défauts optiques observés jusque là. Or cette solution est tout à fait inattendue, en ce sens qu'on considère habituellement le nitre de silicium comme un matériau assez durable sur le plan mécanique, et plutôt inerte chimiquement. On aurait pu s'attendre à ce que les défauts optiques détectés dans l'empilement aient pour origine des couches ne présentant pas un tel niveau de durabilité et sous-jacentes à la couche de nitre de silicium, par exemple les couches fonctionnelles ou la première couche de l'empilement, celle en contact direct avec du verre. Les inventeurs ont donc montré qu'au contraire, c'est par la dernière couche de nitre que se propageait la corrosion.

L'invention permet un compromis : garder le nitrure de silicium malgré cette faiblesse mise en évidence, en l'améliorant.

Selon la première variante, on protège donc le nitrure de silicium par une surcouche.

5 Celle-ci, dans un premier mode de réalisation, est disposée sur la couche de nitrure de silicium (de préférence directement, mais éventuellement par l'intermédiaire d'au moins une autre couche du type matériau diélectrique) soit sous forme métallique, soit sous forme d'un oxyde métallique sous-stoechiométrique en oxygène. Cette couche est destinée à s'oxyder 10 totalement lors du traitement thermique. Lors du dépôt, avant traitement, elle a de préférence une épaisseur géométrique d'au plus 10 nm, notamment comprise entre 1 et 5 nm. Effectivement, il va y avoir oxydation donc une modification des propriétés optiques de l'empilement après traitement thermique, se traduisant essentiellement par une augmentation de la 15 transmission lumineuse. Cependant, ces modifications ne sont pas extrêmement importantes, car la couche protectrice est cantonnée de préférence dans des épaisseurs très minces, bien que suffisantes pour assurer sa fonction. Elles sont de toute façon parfaitement maîtrisées, puisque les caractéristiques de la couche protectrice sont choisies afin qu'elle s'oxyde 20 totalement lors du traitement thermique.

Selon le second mode de réalisation de cette première variante, on dépose la couche protectrice au-dessus de la couche de nitrure de silicium (directement ou non, comme dans le mode de réalisation précédent), sous forme d'un oxyde, oxycarbure et/ou oxynitrure métallique, notamment sur une épaisseur géométrique d'au plus 20 nm, notamment comprise entre 2 nm et 25 10 nm. Selon ce second mode, on n'observe aucune modification dans les propriétés, notamment optiques, de l'empilement après traitement thermique.

La couche protectrice, qu'elle subisse ou non une oxydation lors du traitement thermique, comprend au moins un métal dont l'oxyde est apte à 30 faire barrage/absorber/filtrer les espèces corrosives à haute température autres que l'oxygène, notamment du type  $Na_2O$ . Ce métal est de préférence choisi parmi le niobium Nb, l'étain Sn, le tantale Ta, le titane Ti ou le zirconium Zr. Le

niobium est particulièrement avantageux, son oxyde présentant une affinité élevée avec les alcalins du type sodium.

Selon la seconde variante de l'invention, la couche de nitrate de silicium est « dopée » en introduisant jusqu'à 25% en poids, notamment entre 5 et 5 10% en poids, d'au moins un métal. Ce métal est de préférence l'aluminium.

La couche à base de nitrate de silicium peut avantageusement faire partie d'un empilement de couches minces, et notamment se trouver dans l'empilement au-dessus d'une couche fonctionnelle à propriétés thermiques, directement ou par l'intermédiaire d'au moins une autre couche mince en 10 matériau diélectrique ou en métal. Cette couche fonctionnelle peut notamment être filtrante, de protection solaire, sélective, bas-émissive et/ou à propriétés de conduction électrique.

L'empilement peut comprendre une ou plusieurs couches fonctionnelles, de même nature ou non, par exemple deux ou trois couches fonctionnelles.

15 La couche fonctionnelle peut être de type métallique, notamment à base d'argent, d'or, d'aluminium, de nickel, de chrome, éventuellement nitrate, d'acier inoxydable. Il peut y avoir non pas une unique couche fonctionnelle, mais au moins deux séparées par au moins un revêtement diélectrique.

20 Ces couches fonctionnelles, leurs épaisseurs, leurs performances optiques, sont notamment décrites dans les brevets précités. On cite plus particulièrement le brevet pré-mentionné EP-0 718 250 qui utilise une ou plusieurs couches d'argent dans un empilement s'achevant par une couche de nitrate de silicium justement pour conférer à celui-ci un caractère « bombable », « trempable ». On peut citer aussi plus particulièrement la 25 demande de brevet FR-96/15265 du 12 décembre 1996 qui propose des empilements du type à deux couches d'argent étudiés en vue d'améliorer leur caractère bombable ou trempable, et ayant également recours à au moins une couche de nitrate de silicium : l'invention peut permettre d'améliorer encore la qualité des empilements décrits dans ces deux brevets.

30 On a ainsi des empilements qui, schématiquement sont du type : couche d'argent disposée d'une part entre un revêtement diélectrique « intérieur » (côté substrat porteur) et d'autre part un revêtement diélectrique « extérieur » de préférence par l'intermédiaire d'une fine couche de métal, ledit revêtement

diélectrique « extérieur » comprenant la couche de nitre de silicium améliorée selon l'invention. En cas d'un empilement à deux couches d'argent alternées avec trois revêtements diélectriques, au moins le plus « extérieur » par rapport au substrat porteur s'achève par la couche de nitre de silicium améliorée 5 selon l'invention.

La couche fonctionnelle peut également être de type nitre métallique, notamment à base de TiN, CrN, NbN, ZrN.

La couche fonctionnelle peut également être de type oxyde métallique dopé, tel que l'ITO, SnO<sub>2</sub>:F, ZnO:In, ZnO:F, ZnO:Al, ZnO:Sn.

10 L'invention concerne plutôt des couches minces déposées par des techniques utilisant le vide, notamment la technique de pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique. C'est une technique bien maîtrisée pour déposer des couches de métal, d'oxyde métallique ou de nitre métallique ou de silicium. Dans ce dernier cas, on 15 utilise des cibles de métal ou de silicium dans des atmosphères réactives appropriées avec des gaz de type O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>. L'invention concerne aussi des couches minces déposées par d'autres techniques, notamment celles du type pyrolyse directement sur le ruban de verre float, pyrolyse de poudre ou CVD (Chemical Vapor Deposition) aptes au dépôt de couches d'oxyde métallique 20 éventuellement dopé, des couches de nitre métallique, comme décrit dans les brevets EP-638 527 et EP-650 938, et des couches à base de nitre de silicium éventuellement comprenant aussi de l'oxygène et/ou du carbone, comme décrit dans la demande de brevet FR97/01468 du 10 février 1997.

25 L'invention concerne également des empilements de couches minces dont certaines, par exemple les premières, peuvent être déposées par pyrolyse, et d'autres, notamment les suivantes, par une technique sous vide, en reprise.

30 L'invention a également pour objet l'application du substrat revêtu selon l'invention à la fabrication de vitrages exploitant les propriétés électriques de la ou des couches fonctionnelles de l'empilement, en tant que vitrages chauffants ; ainsi que son application à la fabrication de vitrages à propriétés thermiques évoquées précédemment, vitrages qui soient en outre bombables/trempables.

L'invention concerne l'utilisation de ces vitrages aussi bien dans le bâtiment que pour équiper des véhicules de type automobile, en structure « monolithique » (un seul substrat rigide), feuilletté à deux substrats rigides verriers, ou feuilletté asymétrique (un substrat verrier associé à au moins une feuille de polymère absorbant l'énergie mécanique et une feuille de polymère dite du type auto-cicatrisante, généralement toutes deux à base de polyuréthane comme décrit par exemple dans le brevet EP-673 757). On peut citer notamment les pare-brise et vitrages latéraux de véhicules.

L'invention est avantageuse quelle que soit la technique de bombage ou 10 bombage/trempe envisagée. On peut citer, de manière non exhaustive :

- 10 ➔ la technique de bombage de substrats verriers défilant sur un lit de conformation à profil courbe, constitué notamment de rouleaux droits ou cintrés tournants, telle que décrite dans les brevets EP-133 114, EP-263 030, EP-474 531, EP-593 363,
- 15 ➔ la technique de bombage par gravité d'un substrat ou de deux substrats verriers superposés, en position horizontale sur des formes de bombage périphériques montées sur des chariots mobiles dans un four de réchauffage, comme décrite dans les brevets EP-317 409, EP-465 308, EP-640 569, WO-97/23420, particulièrement adaptée à la fabrication de vitrages feuillettés,
- 20 ➔ la technique de bombage faisant intervenir une étape de pressage et/ou d'aspiration contre une forme de bombage pleine supérieure, associée à une forme de bombage annulaire inférieure, comme décrite dans les brevets EP-324 690, EP-438 342, EP-665 822, EP-459 898, EP-578 542, EP-660 809.

Ces bombages peuvent être complétés ou substitués par une trempe, 25 notamment une trempe thermique. Dans tous les cas, cela impose un réchauffement des verres jusqu'à au moins 500°C et en général de l'ordre de 550 à 620°C, températures exacerbant l'effet corrosif de certaines vapeurs du type Na<sub>2</sub>O, observations d'où l'invention est partie.

L'invention sera décrite en détail ci-après à l'aide d'exemples non 30 limitatifs illustrés par des figures :

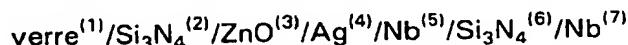
- **figure 1** : un substrat verrier revêtu d'un empilement de couches minces à une couche d'argent,

- **figure 2** : un substrat verrier revêtu d'un empilement de couches minces à deux couches d'argent,
- **figure 3** : un vitrage feuilleté incorporant le substrat selon l'une des figures 1 ou 2 une fois bombé.

5 Ces figures sont extrêmement schématiques, et ne respectent pas les proportions dans les épaisseurs entre les différents matériaux représentés pour en faciliter la lecture.

#### EXAMPLE 1

10 Celui-ci se rapporte à un substrat verrier 1 représenté en coupe à la figure 1, substrat en verre silico-sodo-calcique flotté de 2 mm d'épaisseur, plan, sur lequel on a déposé un empilement du type de celui décrit dans le brevet EP-0 718 250, amélioré selon l'invention, à savoir l'empilement :



15 Tous les dépôts se font par pulvérisation cathodique.

15 L'installation de dépôt comprend au moins une chambre de pulvérisation munie de cathodes équipées de cibles en matériaux appropriés sous lesquelles le substrat 1 passe successivement. Les conditions de dépôt pour chacune des couches préconisées pour cet exemple sont :

- ⇒ la couche 4 en argent est déposée à l'aide d'une cible en argent dans une atmosphère d'argon,
- ⇒ les couches 2 et 6 à base de nitride de silicium sont déposées à l'aide d'une cible en silicium dopé à 1% de bore par pulvérisation réactive dans une atmosphère d'azote,
- ⇒ la couche 3 en ZnO est déposée à l'aide d'une cible en zinc par pulvérisation réactive dans une atmosphère argon/oxygène dont environ 40% volumique d'oxygène,
- ⇒ la couche 5 de protection de la couche d'argent en Nb est déposée à l'aide d'une cible en Nb par pulvérisation en atmosphère inerte d'argon,
- ⇒ la couche 7 selon l'invention destinée à protéger la couche sous-jacente de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> référencée 6 est déposée dans les mêmes conditions que la couche 5 en Nb.

Les densités de puissance et les vitesses de défilement du substrat sont ajustées de manière connue pour obtenir les épaisseurs de couches voulues.

- 10 -

Le tableau 1 ci-dessous indique la nature des couches et leurs épaisseurs en nanomètres, de l'empilement de l'exemple 1 :

TABLEAU 1

EXEMPLE 1	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2)	20
ZnO (3)	20
Ag (4)	10
Nb (5)	1
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (6)	40
Nb (7)	2

EXEMPLE 2

5 Celui-ci se rapporte à un substrat verrier 1' représenté en coupe à la figure 2, substrat identique au substrat 1 précédent, sur lequel on a déposé un empilement à deux couches d'argent qui peut être du type de ceux décrits dans le brevet FR-96/15265 cité précédemment et amélioré selon l'invention, à savoir l'empilement :

10 Verre<sup>(1)</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>(8)</sup>/ZnO<sup>(9)</sup>/Ag<sup>(10)</sup>/Nb<sup>(11)</sup>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>(12)</sup>/ZnO<sup>(13)</sup>/Ag<sup>(14)</sup>/Nb<sup>(15)</sup>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>(16)</sup>/Nb<sup>(17)</sup>

Les couches sont déposées dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1. Ici, la couche (8) en SnO<sub>2</sub> est déposée à partir d'une cible d'étain par pulvérisation en atmosphère réactive contenant de l'oxygène.

15 Le tableau 2 ci-dessous indique la nature des couches et leurs épaisseurs en nanomètres :

TABLEAU 2

EXEMPLE 2	
verre (1')	-
SnO <sub>2</sub> (8)	20
ZnO (9)	17
Ag (10)	9
Nb (11)	0,7
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (12)	65
ZnO (13)	25
Ag (14)	9

Nb (15)	0,7
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (16)	37,5
Nb (17)	2

Chacun des deux substrats revêtus selon les exemples 1 et 2 est ensuite bombé par gravité sur un moule annulaire monté sur un chariot mobile évoluant dans un four de réchauffage. Au-dessus de lui, sur le moule annulaire, on superpose un second substrat verrier 18 identique aux substrats 1 et 1' mais non revêtu de couches. L'empilement de couches se trouve sur la face supérieure du substrat 1 ou 1', et donc en contact avec la face inférieure du second substrat (« en contact » ne signifie pas nécessairement un contact continu, il peut y avoir de l'air emprisonné à l'interface entre les deux substrats). Une fois le bombage effectué, l'empilement des couches se trouvent donc sur la face concave du premier substrat 1 ou 1'. Les deux substrats superposés sont ensuite désolidarisés, puis, toujours de manière connue, assemblés par une feuille 19 de polyvinylbutyral d'environ 0,8 mm d'épaisseur pour constituer un vitrage feuilleté représenté à la figure 3 et utilisable en tant que parebrise.

Conventionnellement, on numérote les faces des substrats verriers 1 et 18 en commençant par la face destinée à être tournée vers l'extérieur, une fois montée dans le véhicule. On a donc ici l'empilement de couches en face 2, concave.

Alternativement, l'empilement dans le feuilleté peut aussi se trouver avantageusement en face 3, sur une face convexe. Dans ce cas, le bombage est fait de manière à ce que ce soit le substrat 1, 1' à couches qui soit sur le moule annulaire au-dessus du substrat 18 sans couche, avec l'empilement de couches en contact avec la face supérieure du substrat 18 sans couche.

Les substrats des exemples 1 et 2 ont été étudiés avant et après 25 bombage, puis après feuilletage.

Les conclusions sont les suivantes :

→ après bombage, la transmission lumineuse des substrats augmente, ce qui traduit l'oxydation complète de la dernière couche de protection en Nb venant « encapsuler » la couche sous-jacente en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,

- 12 -

- ⇒ par rapport à des substrats dépourvus de cette dernière couche en Nb, la qualité optique est meilleure, il n'y a plus ou quasiment plus d'apparition de piqûres, et les performances thermiques sont également préservées,
- ⇒ les vitrages feuilletés obtenus répondent à tous les critères requis pour être 5 utilisés en tant que parebrise.

A noter que, alternativement à la couche finale de Nb, on peut aussi dans le cadre de l'invention déposer une fine couche d'étain, de zirconium, ou de titane (ou déposer directement des couches en  $Nb_2O_5$  ou  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$  ou 10  $TiO_2$ ). Ces métaux, tout particulièrement Nb, Sn et Ti, ont en effet tous le point commun de former, en s'oxydant, un composé avec le sodium de manière à limiter sa diffusion dans les couches sous-jacentes.

13  
REVENDICATIONS

1. Substrat transparent (1, 1') du type substrat verrier revêtu d'une couche mince (6, 16), à base de nitrule, carbonitrure, oxynitrule ou oxycarbonitrure de silicium ou d'un empilement de couches minces dont la 5 dernière a cette composition, *caractérisé en ce qu'en* vue de prévenir la détérioration de ladite couche lors de traitements thermiques du type bombardage et/ou trempe au contact d'une atmosphère contenant des espèces corrosives notamment du type  $Na_2O$ , ladite couche est surmontée d'une couche déposée sous forme métallique, protectrice (7, 17) vis-à-vis de ce type de corrosion à 10 haute température et/ou « dopée » par introduction dans sa composition d'au moins un métal.

2. Substrat selon la revendication 1, *caractérisé en ce que* ladite couche (6, 16) est « dopée » en introduisant dans sa composition jusqu'à 25% en poids d'au moins un métal du type Al, notamment entre 5 et 10% en poids.

15 3. Substrat selon la revendication 1 ou 2, *caractérisé en ce que* la couche protectrice (7, 17) est déposée sous forme métallique destinée à s'oxyder totalement lors du traitement thermique.

4. Substrat selon la revendication 3, *caractérisé en ce que* la couche protectrice (7, 17) déposée sous forme métallique est d'une épaisseur d'au 20 plus 10 nm, notamment comprise entre 1 et 5 nm.

5. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la couche protectrice (7, 17) comprend au moins un métal dont l'oxyde est apte à faire barrage/à absorber des espèces corrosives à haute température du type  $Na_2O$ , notamment choisi parmi Nb, Sn, Ta, Ti, Zr.

25 6. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la couche à base de nitrule de silicium (6, 16) fait partie d'un empilement de couches minces, et est notamment disposée au-dessus d'au moins une couche fonctionnelle (4, 10, 14) à propriétés thermiques, notamment filtrantes, de protection solaire, bas-émissive et/ou à propriétés de 30 conduction électrique.

7. Substrat selon la revendication 6, *caractérisé en ce que* ladite couche fonctionnelle (4, 10, 14) est de type métallique, notamment à base d'argent, d'or, d'aluminium, de nickel, de chrome, d'acier inoxydable.

8. Substrat selon la revendication 6, *caractérisé en ce que* ladite couche fonctionnelle (4, 10, 14) est de type nitrure métallique tel que TiN, CrN, NbN, ZrN.

9. Substrat selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite couche fonctionnelle (4, 10, 14) est de type oxyde métallique dopé tel que ITO, SnO<sub>2</sub>:F, ZnO:In, ZnO:F, ZnO:Al, ZnO:Sn.

10. Substrat selon la revendication 7, *caractérisé en ce qu'il* est muni d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche à base d'argent (4) disposée d'une part entre un revêtement diélectrique « intérieur » (2, 3) et d'autre part un revêtement diélectrique « extérieur » (6) de préférence par l'intermédiaire d'une fine couche de métal (5), ledit revêtement diélectrique extérieur comprenant la couche de nitrure de silicium (6).

11. Substrat selon la revendication 6, *caractérisé en ce que* l'empilement de couches minces comprend au moins deux couches fonctionnelles, notamment deux ou trois couches à base d'argent (10, 14).

12. Application du substrat selon l'une des revendications précédentes à la fabrication de vitrages à propriétés électriques du type vitrages chauffants et/ou à propriétés thermiques du type vitrages de protection solaire, filtrants ou bas-émissifs qui soient bombables/trempables.

20 13. Application du substrat selon l'une des revendications 1 à 11 à la fabrication de vitrages monolithiques ou feuillettés, notamment de vitrages destinés au bâtiment, ou à l'automobile du type vitrages latéraux ou pare-brise.

BEST AVAILABLE COPY

2766174

1 12

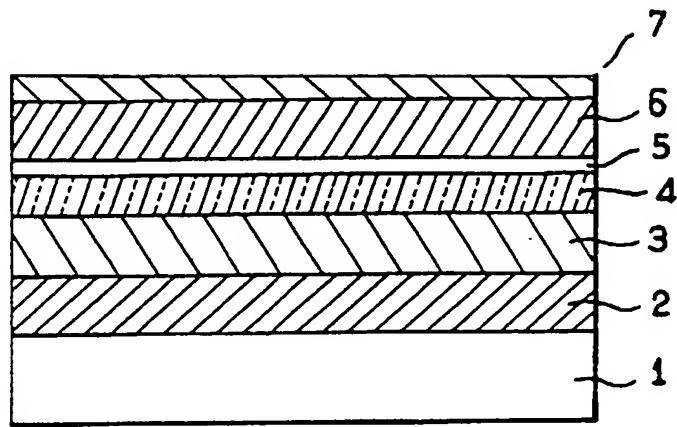


FIG. 1

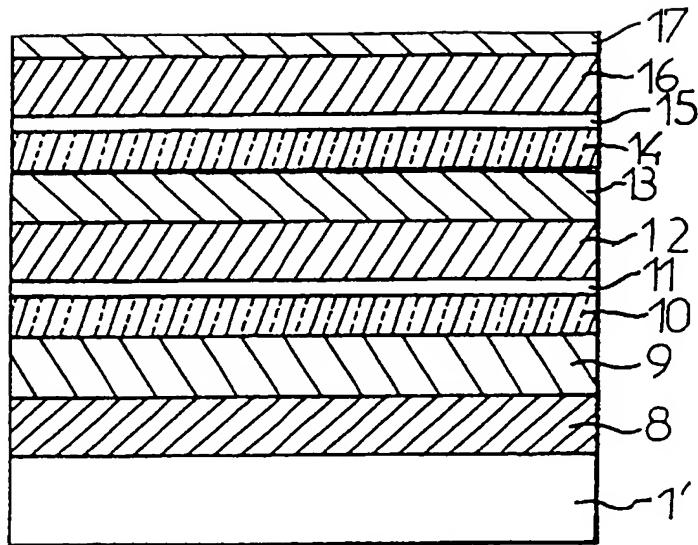


FIG. 2

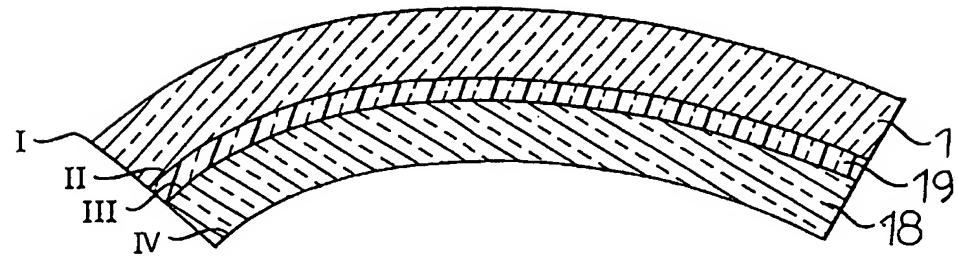


FIG. 3

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2766174

N° d'enregistrement  
nationalFA 548919  
FR 9709223

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DE 297 02 816 U (SCHOTT GLASWERKE) * revendication 1 * ---	1,2
X	US 4 528 244 A (H.M. WINKELBAUER ET AL.) * revendication 1 * ---	1,2
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 18, 6 mai 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 169829k, page 346; XP000193771 * abrégé * & JP 02 233 534 A (CENTRAL GLASS COMPANY LTD) 17 septembre 1990 ---	1,2,6-8, 12,13
X	EP 0 536 607 A (PPG INDUSTRIES INC) * revendications 18-25 * ---	1,2,6-13
A	EP 0 712 815 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) * revendications * ---	1-13 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	EP 0 622 645 A (THE BOC GROUP INC.) * revendications 1-6 * -----	1-13 C03C
1		
Date d'achèvement de la recherche 20 avril 1998		Examinateur Reedijk, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou schéma-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		